

Method of growing a composite semiconductor

Publication number: FR2701599

Publication date: 1994-08-19

Inventor: TATSUYA OHORI

Applicant: FUJITSU LTD (JP)

Classification:

- International: H01L21/20; H01L21/205; H01L21/02; (IPC1-7):
H01L21/205

- European: H01L21/20B6; H01L21/205C2

Application number: FR19930010909 19930914

Priority number(s): JP19930050026 19930216

Also published as:



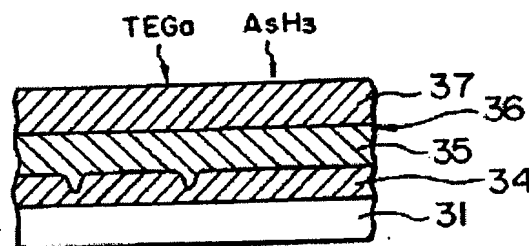
US5399522 (A1)

JP6244112 (A)

Report a data error here

Abstract of FR2701599

A first Group III-V monocrystalline composite semiconductor layer (34) is formed on a Si substrate. The surface of the first Group III-V monocrystalline composite semiconductor layer is polished. A second Group III-V monocrystalline composite semiconductor layer (35) is obtained by growth on the polished surface by means of an organometallic chemical vapour deposition using as Group III source material, at least partially, a source material of Group III atoms, each atom being bonded to an ethyl radical, within the initial growth phase and then by using as Group III source material a source material of Group III atoms in which each atom is bonded to a methyl radical. A layer obtained by growth, having a plane surface, may be obtained. The surface planarity may be further improved by adding In as the Group III element.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 701 599

(21) N° d'enregistrement national :

93 10909

(51) Int Cl⁵ : H 01 L 21/205

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(12)

(22) Date de dépôt : 14.09.93.

(30) Priorité : 16.02.93 JP 5002693.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.08.94 Bulletin 94/33.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : FUJITSU LIMITED — JP.

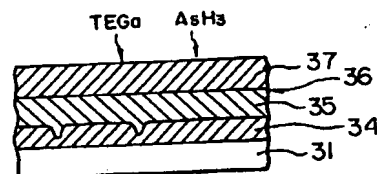
(72) Inventeur(s) : Ohori Tatsuya.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Procédé de croissance d'un semiconducteur composite.

(57) Une première couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V (34) est formée sur un substrat en Si. La surface de la première couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V est polie. Une seconde couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V (35) est obtenue par croissance sur la surface polie au moyen d'un dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique en utilisant en tant que matériau de source du groupe III au moins partiellement un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle au niveau de la phase initiale de la croissance puis en utilisant en tant que matériau de source du groupe III un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical méthyle. Une couche obtenue par croissance présentant une surface plane peut être obtenue. La planéité de surface peut être améliorée davantage en ajoutant de l'In en tant qu'élément du groupe III.



FR 2 701 599 - A1



X

La présente invention concerne une technique de croissance cristalline et plus particulièrement, un procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite du groupe III-V sur un substrat en Si.

5 Les dispositifs à semiconducteur composite du groupe III-V ont été développés en vue d'une utilisation en tant que dispositifs opto-électroniques, en tant que dispositifs haute vitesse, etc.... Des substrats en GaAs ou en InP semi-isolants sont souvent utilisés en tant que substrats des dispositifs à
10 semiconducteur composite du groupe III-V. Bien que ces substrats supportent physiquement des dispositifs à semiconducteur, ils n'ont pas de fonction électrique autre que celle d'élément d'isolation électrique.

Les substrats semiconducteurs composites du groupe III-V tels que des substrats en GaAs sont davantage coûteux,
15 cassants et fragiles que les substrats en Si, et ils nécessitent davantage de précaution lors de leur manipulation. Les substrats en Si sont généralement supérieurs aux substrats semiconducteurs composites en ce qu'ils présentent un poids
20 léger (ils sont moins denses), une conductivité thermique élevée, un coût faible, une résistance mécanique élevée, en ce qu'ils permettent de réaliser facilement une plaquette de grande dimension etc ... mais ils présentent une mobilité électronique faible.

25 Afin que les dispositifs à semiconducteur composite utilisent positivement ces avantages des substrats en Si, des techniques concernant le GaAs sur un substrat en Si (GaAs sur Si), par exemple, ont retenu l'attention. Cependant, le coefficient de dilatation thermique du GaAs vaut environ trois fois celui du
30 Si, et le GaAs présente une structure blende de zinc dont le système cristallin est différent de la structure en losange du Si. Du fait de ces différents points, la technique concernant un

X

cristal en GaAs sur un substrat en Si présente bon nombre de problèmes qui doivent être résolus.

Lorsqu'une couche en GaAs est obtenue par croissance sur un substrat en Si à une température d'environ 600 à 700° C puis
5 est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante, une contrainte thermique importante est générée du fait d'une différence entre les coefficients de dilatation thermique. Cette contrainte thermique génère des défauts de réseau cristallin dans le cristal en GaAs. La densité des défauts de réseau
10 cristallin atteint quelquefois 10^6 à 10^9 cm⁻² bien qu'elle dépende du processus de croissance. Ces défauts cristallins détériorent les propriétés des dispositifs à semiconducteur fabriqués.

Le GaAs se contracte davantage que le Si lorsque la
15 température est abaissée depuis la température de croissance jusqu'à la température ambiante de telle sorte que le substrat en GaAs/Si (GaAs sur Si) se gauchit vers le haut. Plus le diamètre du substrat est important, plus le gauchissement vers le haut d'une plaquette devient important. Le gauchissement d'une
20 plaquette dégrade la précision d'exposition d'une photolithographie.

La croissance cristalline d'une couche en GaAs sur un substrat en Si n'est pas uniforme et on observe la formation d'un certain nombre d'irrégularités sur la surface de croissance. Par
25 exemple, un certain nombre d'irrégularités d'environ 2000 nm selon des directions dans un même plan et d'une hauteur d'environ 20 nm sont formées sur la surface d'une couche en GaAs présentant une épaisseur de film de 3 µm.

Une telle structure de surface médiocre (morphologie
30 médiocre) peut gêner la formation d'éléments semiconducteurs fins. Afin de résoudre ce problème, diverses approches ont été étudiées jusqu'ici. Les techniques afférentes seront décrites brièvement dans ce qui suit.

Procédé de croissance en deux étapes



Cette technique propose un procédé de croissance d'une couche en GaAs monocristalline sur un substrat en Si en deux étapes.

5 Un substrat en Si est utilisé, lequel présente une surface inclinée d'environ 3 degrés par rapport à la surface (100) selon la direction $\langle 011 \rangle$. Le substrat en Si comportant une telle surface est appelé ci-après substrat en Si à erreur d'orientation.

10 Une surface en Si propre est tout d'abord exposée. Une couche en GaAs amorphe est obtenue par croissance sur la surface en Si à basse température d'environ 500° C au moyen d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique (MOCVD).

15 Puis la couche en GaAs amorphe obtenue par croissance à basse température est cristallisée selon une couche monocristalline au moyen d'un chauffage jusqu'à environ 600° C. Sur la couche en GaAs monocristalline, une couche semiconductrice composite du groupe III-V souhaitée est obtenue par croissance.

20 Réduction des défauts du réseau cristallin (densités de dislocation)

Les procédés qui suivent sont connus en tant que procédé de réduction des défauts du réseau cristallin d'une couche cristalline en GaAs obtenue par croissance sur un substrat en Si.

25 (1) Des défauts du réseau cristallin (dislocations) qui pourraient être provoqués par une contrainte thermique dans une couche en GaAs du fait d'une différence entre les coefficients de dilatation thermique sont courbés en force et déplacés suivant la direction latérale de la couche en GaAs du fait de l'augmentation et de l'abaissement de la température pendant le processus de croissance de la couche en GaAs.

30 (2) Une couche présentant une constante de réseau cristallin différente et générant une contrainte suivant la direction latérale est insérée pendant la croissance d'une couche en GaAs. Par exemple, une couche en InGaAs est utilisée en tant que couche de ce type. Des dislocations générées dans la couche

35



en GaAs sont courbées en force et déplacées suivant la direction latérale par la contrainte provoquée par une différence entre les constantes de réseau cristallin.

Amélioration de la morphologie

5 Une couche tampon est obtenue par croissance sur un substrat en silicium à basse température, la couche tampon étant constituée par un matériau présentant une énergie de couplage ou de liaison importante sur le silicium, tel que de l'AlAs et que de l'AIP. La présence de ce matériau sur la surface
10 du silicium limite la diffusion de surface (migration) des atomes fixés à la surface de la couche tampon pendant le processus ultérieur de croissance d'un semiconducteur composite tel que du GaAs, ce qui supprime la formation d'îlots cristallins.

15 En plus des procédés décrits ci-avant, d'autres approches ont été étudiées, y compris un recuit après la croissance sélective ou croissance d'un cristal semiconducteur.

Il est très difficile de fabriquer un substrat en GaAs/Si présentant une bonne morphologie à la connaissance du présent
20 inventeur. Il est très difficile pour le procédé de croissance en deux étapes décrit ci-avant d'arrêter la formation des irrégularités (marches) de l'ordre de 10 nm à 20 nm.

Un objet de la présente invention consiste à proposer un procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite du
25 groupe III-V sur un substrat en Si, lequel procédé doit permettre d'améliorer la morphologie.

Selon un aspect de la présente invention, on propose un procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite, lequel procédé inclut une première étape de croissance d'une
30 première couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V sur un substrat en Si, une étape de polissage de ladite première couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V afin d'obtenir une surface polie, et une seconde étape de croissance d'une seconde couche
35 semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V sur



la surface polie au moyen d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique en utilisant en tant que matériau de source du groupe III au moins partiellement un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle
5 au moins lors de la phase initiale de ladite seconde étape de croissance puis en utilisant en tant que dit matériau de source du groupe III au moins partiellement un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical méthyle.

Si la surface d'une couche semiconductrice composite
10 monocristalline du groupe III-V obtenue par croissance sur un substrat en Si est polie, la surface peut être rendue plane jusqu'à un certain point.

Cependant, la surface polie n'est pas plane du point de vue de la cristallographie mais elle contient un certain nombre de
15 dislocations.

Sur la surface polie contenant des dislocations, une couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V est obtenue par croissance en utilisant au moins partiellement un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle. Cette couche monocristalline présente une
20 morphologie de surface excellente.

Un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique (MOCVD) qui utilise le matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle présente une vitesse de
25 croissance lente, les composants décomposés étant susceptibles d'être déposés sur un four de réaction. Il est par conséquent difficile d'obtenir par croissance une couche monocristalline relativement épaisse en utilisant seulement le matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle.

Cependant, si le matériau de source d'atomes du groupe III
30 lié à un radical méthyle remplace le matériau de source à base d'éthyle ou si un gaz mixte constitué par des matériaux de source à base d'éthyle et de méthyle est utilisé, une couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V



présentant une épaisseur souhaitée peut être obtenue par croissance moyennant une bonne morphologie de surface.

Comme décrit ci-avant, on propose un procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite du groupe III-V moyennant une bonne morphologie sur un substrat en Si.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière de la description qui suit de modes de réalisation détaillés de l'invention, description que l'on lira par report aux dessins annexés parmi lesquels :

les figures 1A à 1G sont des vues en coupe transversale schématiques destinées à expliquer un procédé de formation d'un substrat en GaAs/Si moyennant une surface polie ;

les figures 2A à 2C sont des vues en coupe transversale destinées à expliquer un procédé de croissance cristalline d'une couche semiconductrice composite du groupe III-V sur un substrat en GaAs/Si présentant une surface polie ;

la figure 3 est un graphique qui représente la rugosité de surface en fonction de la température de croissance lorsque du TMGa et TEGa sont utilisés en tant que gaz de source du groupe III ;

les figures 4A et 4B sont des photographies microscopiques qui représentent la morphologie de surface cristalline obtenue par croissance au moyen d'une épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou au moyen d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique (MOCVD) de TMGa et la figure 4C est un schéma qui représente une distribution des épaisseurs dans la surface obtenue par croissance de la figure 4A ;

la figure 5 est un schéma en perspective qui représente un four de croissance du type barillet ;

les figures 6A et 6B sont des photographies microscopiques qui représentent la morphologie de surface cristalline obtenue par croissance au moyen du procédé du mode de réalisation ;

la figure 7 est une vue en coupe transversale schématique qui représente la structure d'un transistor à mobilité électronique élevée (HEMT) ; et

la figure 8 est une vue en coupe transversale schématique qui représente la structure d'un HEMT de mode à enrichissement (E)/de mode à appauvrissement (D).

Les modes de réalisation de la présente invention sont décrits en relation avec les expérimentations basées sur ce qui constitue la présente invention.

Les figures 1A à 1G sont des vues en coupe transversale destinées à expliquer comment un substrat en GaAs/Si présentant une surface polie est formé. Est tout d'abord préparé un substrat en Si à erreur d'orientation (100) présentant une surface inclinée d'environ 3 degrés par rapport à la surface (100) suivant la direction $\langle 011 \rangle$.

Comme représenté sur la figure 1A, un substrat en Si à erreur d'orientation 31 est chauffé jusqu'à environ 1000° C dans une atmosphère d'hydrogène. La couche en SiO₂ formée sur la surface du substrat en Si 31 est réduite à l'aide d'hydrogène et est ôtée de la surface.

Comme représenté schématiquement sur la figure 1B, la surface du substrat en Si, la couche en SiO₂ ayant été ôtée, est une structure formée avec des marches qui comporte des marches dont chacune présente une hauteur de deux couches d'atomes. Du fait que chaque marche présente une hauteur correspondant à deux couches d'atomes, les couches en GaAs obtenues par croissance sur ces surfaces étagées forment des couches d'atomes continues du même élément du groupe III ou V même au-dessus de ces marches.

Puis le substrat en Si 31 est chauffé jusqu'à environ 500° C et une couche en GaAs basse température est obtenue par croissance sur la surface du substrat en Si à erreur d'orientation 31 au moyen d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique (MOCVD).

Lors de ce processus, comme représenté sur la figure 1C, des régions d'îlot 32 en GaAs/Si sont tout d'abord obtenues par

X

croissance sur le substrat en Si à erreur d'orientation 31. Les régions d'îlot en GaAs adjacentes 32 sont progressivement combinées pour former une couche en GaAs amorphe 33 qui recouvre la surface du substrat en Si à erreur d'orientation
5 comme représenté sur la figure 1D.

La croissance de la couche en GaAs est temporairement interrompue afin de chauffer le substrat en Si à erreur d'orientation 31 jusqu'à une température de croissance habituelle d'environ 600° C. Ce processus de chauffage
10 cristallise la couche tampon en GaAs basse température 33 et forme une première couche tampon monocristalline en GaAs 34 comme représenté sur la figure 1E.

Puis comme représenté sur la figure 1F, une seconde couche tampon en GaAs 35 est obtenue par croissance épitaxiale sur la première couche tampon en GaAs 34 au moyen d'un procédé MOCVD. Les processus qui vont jusqu'à celui-ci correspondent au
15 procédé de croissance en deux étapes classique.

Puis comme représenté sur la figure 1G, la surface de la seconde couche tampon en GaAs 35 est polie avec un disque pour
20 former une surface plane polie 36 tandis qu'une solution d'hypochlorite de carbonate de sodium est appliquée sur la surface. Moyennant ce processus, la couche en GaAs monocristalline présentant une surface apparemment plane est obtenue.

25 Le présent inventeur a expérimenté divers procédés de croissance d'une couche épitaxiale présentant une morphologie excellente sur un substrat en GaAs/Si comportant la surface polie comme décrit ci-avant et a mené des investigations quant à divers gaz source. Il a été trouvé à partir des expérimentations
30 menées que la morphologie de surface du cristal de re-croissance varie fortement en fonction du choix des gaz source.

Les détails et résultats des expérimentations sont expliqués. En tant que substrat en GaAs/Si comportant une surface polie, une couche en GaAs présentant une épaisseur
35 d'environ 1 μm est préparée. Sur la surface polie est obtenue par croissance une couche en GaAs présentant une épaisseur



comprise entre 0,6 et 0,7 μm à la pression de croissance d'environ 76 Torr, moyennant les quatre conditions suivantes. L'épaisseur de la couche de re-croissance est établie de manière à être comprise entre 0,6 et 0,7 μm , ce qui est l'épaisseur de film standard du cristal utilisé pour les transistors à mobilité électronique élevée (HEMT).

- (1) Triméthylgallium (TMGa)
- (2) Triéthylgallium (TEGa)
- (3) TEGa pour les premiers 50 nm et TMGa pour les 0,65 μm restants
- (4) Gaz mixte constitué par du TMGa et par du TEGa (débit d'écoulement : TMGa/TEGa = 0,7/0,3)

Moyennant les première et seconde conditions (1) et (2), la température de croissance est modifiée dans la plage qui va de 600 à 720° C et le débit d'écoulement est établi de telle sorte que la vitesse de croissance de 8 à 10 angstroems/seconde soit obtenue. Le débit d'écoulement des groupes V/III est établi à environ 20 angstroems/seconde. Moyennant la première condition (1), des expérimentations sont également menées en modifiant le rapport V/III dans la plage qui va de 10 à 50 et en établissant la pression de croissance à 760 Torr.

La figure 3 est un graphique qui représente la dépendance de la rugosité de surface vis-à-vis de la température de croissance, lequel graphique est obtenu à partir des expérimentations moyennant les conditions (1) et (2). Dans le processus de croissance de film qui utilise du TMGa en tant que source de Ga, la rugosité de surface est aussi importante que 30 nm à la température de croissance d'environ 630° C et elle diminue lorsque la température de croissance est abaissée. Cependant, même à la température de croissance d'environ 720° C, la rugosité de surface est d'environ 6,5 nm.

A l'opposé, lors du processus de croissance de film qui utilise du TEGa en tant que source de Ga, la rugosité de surface est d'environ 3,8 nm à la température de croissance d'environ 630° C et d'environ 2,6 nm à la température de croissance d'environ 720° C. A partir de ces expérimentations, il est trouvé



que le TEGa en tant que source de Ga réduit notablement la rugosité de surface et la dépendance vis-à-vis de la température de croissance.

Un matériau de source d'atomes du groupe III lié à du méthyle présente une température de décomposition élevée, tel que le TMGa dont la température de décomposition est d'environ 680° C. On suppose que ce matériau de source atteint la surface de substrat sous la forme de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ et est décomposé selon du GaCH_3 et un radical méthyle tandis qu'il se diffuse sur la surface de la couche en GaAs pour faire croître une couche cristalline.

A l'opposé, un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle présente une résistance de liaison faible, tel que le TEGa dont la température de décomposition vaut environ 500° C. Par conséquent, ce matériau de source peut facilement se décomposer complètement à environ 500° C et il atteint la surface en GaAs sous la forme d'atomes de Ga.

A partir des résultats d'expérimentation représentés sur la figure 3, on peut concevoir qu'un matériau de source qui atteint la surface en GaAs sous la forme d'atomes de Ga est davantage efficace pour l'amélioration de la morphologie de surface. A partir de ce constat, une croissance en utilisant une épitaxie par jet moléculaire est envisagée en utilisant des atomes de Ga en tant que source de Ga.

Si la morphologie de surface est améliorée au moyen de l'arrivée d'un matériau de source sous la forme d'atomes de Ga sur la surface en GaAs, la croissance MBE permet d'obtenir une couche épitaxiale présentant une morphologie excellente.

Sur un substrat en GaAs/Si comportant une surface polie, une couche en GaAs présentant une épaisseur de 0,6 μm est obtenue par croissance à la température de croissance de 650° C au moyen du procédé MBE. Le résultat est constitué par une surface très rugueuse comme représenté par la photographie de la figure 4A. La figure 4C représente la distribution des hauteurs de la surface cristalline. La rugosité de surface est aussi



importante qu'environ 50 nm et la morphologie de surface devient pire.

La rugosité de surface n'est pas améliorée en utilisant simplement des atomes de Ga en tant qu'espèces de diffusion. Il peut être déterminé qu'une différence entre les sources de matériau d'éléments du groupe V produit certains effets sur la rugosité de surface (ou planéité) tel que dans le cas d'une différence entre l'AsH₃ de la source du groupe V utilisée par le procédé MOCVD et l'As utilisé par le procédé MBE.

La surface de la couche en GaAs obtenue par croissance au moyen du procédé MOCVD qui utilise du TMGa en tant que source de Ga moyennant la condition (1) est telle que représentée sur la photographie de la figure 4B. Comme représenté, des piqûres profondes sont formées sur la surface de la couche obtenue par croissance en utilisant le TMGa en tant que source de Ga.

Il est également trouvé, à partir de résultats expérimentaux à pression normale et à pression plus faible (78 Torr) moyennant la condition (1) que la rugosité de surface des piqûres profondes, tel que représenté sur la photographie de la figure 4B, est présente à basse pression et que la rugosité de surface de protubérances hautes est présente à pression normale. On peut supposer à partir de ces résultats que la pression de croissance affecte les espèces de décomposition sur la surface du substrat.

Bien que les détails de ces phénomènes ne soient pas encore clairs, on peut déduire des expérimentations que la rugosité de surface peut être allégée en utilisant du TEGa en tant que source de Ga lors d'un procédé MOCVD basse pression. D'autres conditions de croissance, telles que les rapports V/III et que les vitesses de croissance ne présentent pas une dépendance significative vis-à-vis de la température.

En dépit des trouvailles mentionnées ci-avant, les problèmes suivants se posent lorsqu'un cristal semiconducteur composite du groupe III-V est obtenu par croissance sur la

X

surface polie en utilisant un matériau de source d'éléments du groupe III lié à un radical éthyle.

5 (a) La pression de vapeur du matériau de source à base d'éthyle est de façon générale si faible qu'un écoulement molaire important n'est pas possible d'où il résulte qu'une vitesse de croissance lente de l'ordre de 1 à 2 angstroems/seconde est obtenue. Par conséquent, un temps long est nécessaire pour faire croître une couche épaisse, ce qui abaisse le rendement.

10 (b) Comme décrit ci-avant, un matériau de source à base d'éthyle se décompose facilement et des composants décomposés sont susceptibles de se fixer à la paroi d'un four de réaction. Lors d'une production en grandes séries, un four de réaction du type barillet tel que représenté sur la figure 5 est souvent
15 utilisé. Si une quantité importante de composants décomposés est fixée à la zone située à proximité de l'entrée du gaz de matériau source et si une certaine partie de cette quantité est pelée, un certain nombre de défauts de surface sont éventuellement formés dans la couche de croissance.

20 Dans le four représenté sur la figure 5, un susceptible ou support 41 comporte une pluralité de surfaces inclinées autour de son axe central. Une pluralité de plaquettes 42 sont placées sur les surfaces inclinées des substrats de support. Une entrée de gaz de matériau source 44 est formée au-dessus du susceptible 41. Pour la croissance cristalline, du gaz source est
25 introduit via l'entrée 44 tandis que le support 41 est mis en rotation.

Les composants du gaz source tels que du TEGa qui sont faciles à décomposer sont déposés comme indiqué en 46 sur la surface de la paroi du four à proximité de l'entrée de gaz source
30 44. Lorsque les composants déposés 46 deviennent plus épais, ils peuvent être pelés de la paroi du four et peuvent tomber sur la couche de croissance, ce qui conduit à d'éventuels défauts de réseau cristallin dans la couche.

Au vu de cette raison, l'utilisation de seulement du TEGa en tant que matériau de source de Ga pour faire re-croître la totalité de la couche est pratiquement impossible.

Le présent inventeur a par conséquent examiné la morphologie de surface obtenue en utilisant du TEGa au moins partiellement ou seulement lors de la phase de croissance initiale. Cette condition de croissance correspond aux conditions (3) et (4).

Les conditions (3) et (4) sont expliquées brièvement par report aux figures 2A à 2C.

Les figures 2A et 2B représentent la condition (3). Comme représenté sur la figure 2A, une couche en GaAs 37 est obtenue par croissance au moyen d'un procédé MOCVD basse pression en utilisant du TEGa en tant que source de Ga et de l'AsH₃ en tant que matériau de source du groupe V.

Comme représenté sur la figure 2B, après que la couche en GaAs 37 est obtenue par croissance selon une certaine épaisseur, une autre couche en GaAs 38 est obtenue par croissance au moyen d'un procédé MOCVD basse pression en prenant cette fois comme source de Ga du TMGa et en utilisant du AsH₃ en tant que matériau de source du groupe V.

C'est-à-dire que moyennant la condition (3), la couche en GaAs 37 présentant une épaisseur de 50 nm est tout d'abord obtenue par croissance en utilisant du TEGa puis la couche en GaAs 38 présentant une épaisseur de 0,65 µm est obtenue par croissance en prenant du TMGa à la place du TEGa.

La figure 2C représente la condition (4). Une couche en GaAs 39 est obtenue par croissance jusqu'à une épaisseur d'environ 0,6 µm au moyen d'un procédé MOCVD basse pression en utilisant à la fois du TMGa et du TEGa en tant que source de Ga et du AsH₃ en tant que matériau de source du groupe V.

La figure 6A est une photographie microscopique qui représente la morphologie de surface de la couche obtenue par croissance moyennant la condition (3). Comme on peut le voir sur cette photographie, des piqûres profondes représentées sur la

X

photographie de la figure 4B sont complètement supprimées, d'où la présentation d'une surface lisse.

La morphologie des dislocations dans les cristaux obtenus par croissance à l'aide de TEGa et de TMGa est vérifiée afin d'identifier la cause de la suppression des piqures, à l'aide de mesures au microscope électronique à balayage du type en transmission. Il n'y a pas de différence significative entre ces cristaux.

On peut supposer par conséquent que la croissance cristalline qui utilise du TEGa n'a pas d'effet quant à la réduction des dislocations. Cependant, on peut concevoir à partir de la différence distinctive entre les surfaces obtenues par croissance que la croissance cristalline à l'aide de TEGa permet de noyer la perturbation du cristal provoquée par des dislocations. On peut supposer que les mêmes résultats pourraient être obtenus en utilisant d'autres matériaux de source à base d'éthyle et de méthyle au lieu du TEGa et du TMGa.

Bien que le mécanisme détaillé de ce qui précède soit présentement non connu, il a été trouvé que la rugosité de surface peut être contrôlée même si une couche cristalline est obtenue par croissance à l'aide d'un matériau de source à base de méthyle, si cette couche est obtenue par croissance sur une couche cristalline sous-jacente éventuellement mince obtenue par croissance à l'aide d'un matériau de source à base d'éthyle.

Le résultat expérimental moyennant la condition (4) aboutit sensiblement à la même surface que sur la figure 6A. Dans ce mode de réalisation, un gaz mixte constitué par des matériaux de source à base d'éthyle et à base de méthyle est utilisé au lieu d'utiliser seulement le matériau de source à base d'éthyle.

L'épaisseur minimum d'un film obtenu par croissance lors de la phase initiale à l'aide du matériau de source à base d'éthyle n'est pas encore vérifiée à l'aide d'expérimentations. Cependant, à partir de l'étude d'autres circonstances, l'épaisseur minimum peut valoir environ 10 nm ou plus.



L'épaisseur maximum d'un film obtenu par croissance à l'aide de TEGa vaut de préférence 100 nm ou moins du fait qu'un film trop épais conduirait au problème décrit ci-avant lors d'une fabrication en grandes séries.

- 5 La composition du matériau de source à base d'éthyle peut valoir 0,1 ou plus dès lors que l'on considère que l'on obtient sensiblement le même résultat quant à la morphologie de surface en utilisant le matériau de source à base d'éthyle d'environ 0,3 au lieu d'utiliser seulement le matériau de source à
- 10 base d'éthyle.

- Une couche cristalline dopée au In permettant de réduire la densité des dislocations est également vérifiée. Lors de la phase initiale de la croissance cristalline, une couche en GaAs présentant une épaisseur d'environ 50 nm est obtenue par
- 15 croissance en utilisant du TEGa en tant que source de Ga.

- Lors de la phase suivante, une couche en AlInGaAs présentant une épaisseur d'environ 400 nm est obtenue par croissance sur la couche en GaAs à la température de croissance d'environ 650° C et à la pression de croissance d'environ 76 Torr,
- 20 en utilisant en tant que matériau de source du groupe III du TMAI, du TEGa et du TEIn, la concentration de l'In étant établie de manière à valoir environ $1E20$ ($1 \cdot 10^{20}$) cm^{-3} .

- La morphologie de surface de la couche cristalline obtenue est donnée par une photographie de la figure 6B. La
- 25 morphologie de surface est améliorée par le dopage d'In jusqu'au point où la rugosité de surface vaut environ 2 nm. L'ajout d'In permet d'améliorer lentement la morphologie de surface mais également la mobilité bien que la largeur de bande interdite soit légèrement réduite.

- 30 Un exemple de formation d'un dispositif à semiconducteur composite du groupe III-V en utilisant le procédé de croissance cristalline décrit ci-avant est brièvement expliqué.

- La figure 7 est un schéma qui représente la structure d'un HEMT réalisé en un semiconducteur composite du groupe III-V
- 35 formé sur un substrat en silicium. Sur un substrat en GaAs/Si



présentant une surface polie est formé un HEMT dans une structure laminée obtenue par croissance à la température d'environ 650° C et à la pression d'environ 76 Torr au moyen du procédé MOCVD.

- 5 Comme représenté sur la figure 7, une couche en GaAs est obtenue par croissance sur la surface d'un substrat en Si 1 au moyen du procédé de croissance en deux étapes. La couche en GaAs 2 est polie afin d'obtenir un substrat en GaAs/Si, la couche tampon en GaAs polie 2 présentant une épaisseur d'environ 2 μ m.
- 10 Sur la surface polie du substrat en GaAs/Si est obtenue par croissance une couche tampon en GaAs 3a présentant une épaisseur d'environ 50 nm en utilisant du TEGa en tant que source de Ga.

- 15 Puis la source de Ga est commutée au TMGa et en utilisant du triméthylaluminium (TMAI) en tant qu'autre matériau de source du groupe III et une couche tampon en AlGaAs 3b est obtenue par croissance jusqu'à une épaisseur d'environ 4000 nm.

- 20 Sur la couche tampon en AlGaAs 3b est obtenue par croissance une couche de canal en GaAs de type I 4 présentant une épaisseur d'environ 200 nm en utilisant du TMGa en tant que source de Ga. La croissance peut être accélérée en utilisant du TMGa en tant que source de Ga. Moyennant une vitesse de croissance constante, le débit du matériau de source peut être réduit.

- 25 Sur la couche de canal 4 est obtenue par croissance une couche d'espacement en AlGaAs du type I 5 présentant une épaisseur d'environ 1 nm en utilisant en tant que source de Ga du TEGa et en tant que source d'Al du TEAl ou du TMAI. Sur la couche d'espacement 5 est obtenue par croissance une couche en AlGaAs
- 30 de type N 6 jusqu'à une épaisseur d'environ 38 nm en utilisant du TEGa en tant que source de Ga, du TMAI en tant que source d'Al et du Si₂H₆ en tant que source d'impuretés de type N.

La raison de l'utilisation du TEGa en tant que source de Ga est que la vitesse de croissance ralentit lorsque l'on utilise du



TEGa au lieu d'utiliser du TMGa, ce qui permet de contrôler avec précision l'épaisseur du film mince.

5 Puis une couche capuchon en GaAs de type N dopé au Si 7 est obtenue par croissance jusqu'à une épaisseur d'environ 50 nm en utilisant du TMGa en tant que source de Ga et du Si_2H_6 en tant que source d'impuretés.

10 La rugosité de surface du dispositif fabriqué au moyen du procédé mentionné ci-avant est mesurée à l'aide d'une microscopie de force interatomique. La rugosité de surface présente une hauteur d'environ 4 nm. Cette valeur est environ le cinquième (1/5) de la rugosité de surface d'une couche obtenue par croissance au moyen d'un procédé de croissance continue classique sans le processus de polissage et de re-croissance. Le temps de croissance vaut environ la moitié de celui requis
15 lorsque la totalité de la couche est obtenue par croissance en utilisant seulement du matériau de source à base d'éthyle.

Puis la couche capuchon 6 est ôtée de manière sélective pour former une électrode de grille 8, tel qu'en l'aluminium. Des électrodes de source et de drain 9 et 10, en tant que couche
20 laminée constituée par du Au-Ge/Au, est formée sur la surface de la couche capuchon 7 sur les deux côtés de l'électrode de grille 8. La concentration en impuretés des couches de type N 6 et 7 est établie à par exemple $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

25 La figure 8 représente la structure d'un dispositif à semiconducteur composite du groupe III-V intégrant un HEMT de mode enrichissement (E) et un HEMT de mode appauvrissement (D).

30 Dans cet exemple, sur une couche capuchon 7 similaire à celle représentée sur la figure 7 est formée une couche d'arrêt de gravure en $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$: In de type N dopé au In 19 et une seconde couche capuchon en GaAs du type N 20.

Sont formées une électrode de grille de mode E 23 sur la couche d'application d'électrons 6 et une électrode de grille de mode D 24 sur la couche capuchon 7, en utilisant une gravure
35 sélective à différents niveaux. Des électrodes de source et de



drain sont formées sur les deux côtés de ces électrodes de grille afin de former le HEMT de mode E et le HEMT de mode D.

- 5 Les concentrations électroniques en deux dimensions et les mobilités électroniques en deux dimensions des structures de HEMT décrites ci-avant sont mesurées. A titre de comparaison, une structure HEMT formée sur un substrat en GaAs et une structure HEMT formée sur une couche en GaAs sur un substrat en Si sans le processus de polissage sont également mesurées. La température de croissance est de 650° C pour tous
- 10 les cas. Les résultats mesurés sont présentés dans le tableau 1

Tableau 1

Echantillon	Concentration en 2 dimensions des électrons (cm ⁻²)	Mobilité (cm ² /Vs)
Sur substrat en GaAs	1,0E12	30000
Sans polissage	0,9E12	18000
Avec polissage TEGa	1,0E12	28000
Avec polissage TEGa + TMGa	0,95E12	25000
Avec polissage TEGa + TMGa + In	1,1E12	25800

- Comme il ressort des résultats de mesure, l'utilisation du gaz mixte constitué par des matériaux de source à base d'éthyle et à base de méthyle abaisse légèrement la mobilité. Cependant,
- 15 en dopant de l'indium, la mobilité est améliorée jusqu'au même niveau que lorsque le film est obtenu par croissance directement sur un substrat en GaAs. La mobilité de la couche de canal sur un substrat en GaAs/Si est notablement améliorée par comparaison
- 20 avec la couche de canal formée sans le processus de polissage.

La présente invention a été décrite en relation avec un nombre limité de modes de réalisation. L'invention n'est pas



destinée à être limitée par les modes de réalisation. Par exemple, en tant que première couche tampon obtenue par croissance sur une couche en Si, de l'AlAs peut être utilisé au lieu du GaAs. Dans ce cas, du triéthylaluminium (TEAl) peut être
5 utilisé en tant que matériau de source à base d'éthyle.

La température de croissance peut être établie à une quelconque valeur dans la plage qui va d'environ 450 à environ 750° C. La pression de croissance peut être établie à une
10 quelconque valeur dans la plage qui va de plusieurs Torr à environ 500 Torr. La plage qui va de 100 à 50 Torr est optimum.

C'est-à-dire que bien que la pression de 100 Torr ou moins ait la préférence afin d'obtenir une vitesse de matériau de source suffisante pour faire en sorte que celui-ci atteigne
15 directement la surface du substrat, la pression de 50 Torr ou moins permet une incorporation plus facile du carbone à l'intérieur de la couche de croissance.

En plus des HEMT, divers types de dispositifs à semiconducteur composite comportant une hétérostructure
20 peuvent être fabriqués. Par exemple, des transistors à effet de champ transportant du courant suivant la direction latérale ou des transistors bipolaires à hétérojonction (HBT) transportant du courant suivant la direction verticale peuvent également être fabriqués.

Il apparaîtra à l'homme de l'art que diverses
25 substitutions, modifications, améliorations, combinaisons et autre sont possibles pourvu que l'on reste dans l'esprit et dans le cadre de l'invention.

X

REVENDEICATIONS

1. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - une première étape de croissance d'une première couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V sur un substrat en Si ;
 - une étape de polissage de ladite première couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V afin d'obtenir une surface polie ; et
 - une seconde étape de croissance d'une seconde couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V sur ladite surface polie au moyen d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique en utilisant en tant que matériau de source du groupe III au moins partiellement un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle au moins lors de la phase initiale de ladite seconde étape de croissance puis en utilisant en tant que dit matériau de source du groupe III au moins partiellement un matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical méthyle.
2. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression du gaz du dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique vaut environ 500 Torr ou moins.
3. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que la pression du gaz du dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique est choisie de manière à s'inscrire dans la plage qui va de 50 à 100 Torr.
4. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical méthyle est du triéthylgallium et ledit matériau de source



d'atomes du groupe III lié au radical éthyle est du triméthylgallium.

5. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite seconde couche semiconductrice composite monocristalline du groupe III-V obtenue par croissance en utilisant ledit triéthylgallium est comprise entre environ 10 et 100 nm.

6. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite seconde étape de croissance utilise en tant que matériau de source du groupe III un gaz mixte constitué par ledit matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle et par ledit matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical méthyle.

7. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 6, caractérisé en ce que la pression du gaz du dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique vaut environ 500 Torr ou moins.

8. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical méthyle est du triéthylgallium et ledit matériau de source d'atomes du groupe III lié au radical éthyle est du triméthylgallium.

9. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport du débit molaire dudit matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle dudit gaz mixte sur le débit global dudit matériau de source du groupe III vaut environ 0,1 ou plus.

10. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical éthyle est un matériau choisi parmi le groupe qui comprend le

X

triéthylgallium, le triéthylaluminium et un composé de triéthylgallium et de triéthylaluminium.

5 11. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 10, caractérisé en ce que la pression du gaz du dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique vaut environ 500 Torr ou moins.

10 12. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matériau de source d'atomes du groupe III lié à un radical méthyle est un matériau choisi parmi le groupe qui comprend le triméthylgallium, le triméthylaluminium et un composé de triméthylgallium et de triméthylaluminium.

15 13. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite seconde étape de croissance inclut une étape de croissance d'une première couche tampon en GaAs de type I en utilisant du triéthylgallium en tant que matériau de source du groupe III et une étape de croissance d'une seconde couche tampon en AlGaAs du type I et d'une couche active constituée par
20 une couche de GaAs de type I en utilisant du triméthylgallium en tant que matériau de source du groupe III.

25 14. Procédé de croissance d'un cristal semiconducteur composite selon la revendication 13, caractérisé en ce que la pression du gaz du dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique vaut environ 500 Torr ou moins.

X

FIG. 1A

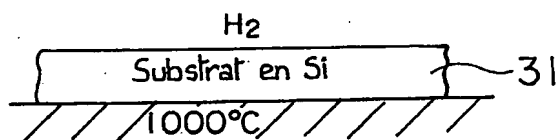


FIG. 1B

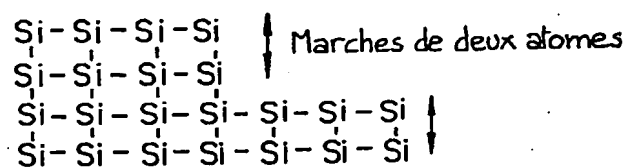


FIG. 1C

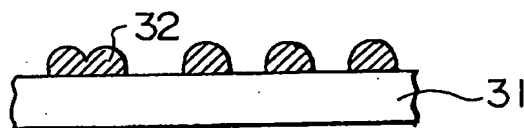


FIG. 1D

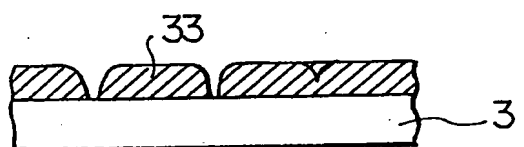


FIG. 1E

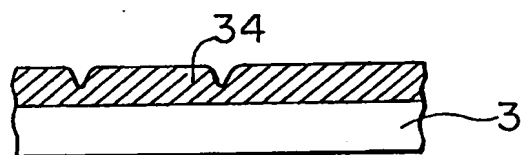


FIG. 1F

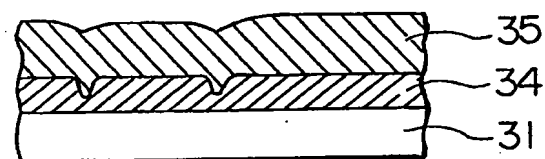


FIG. 1G

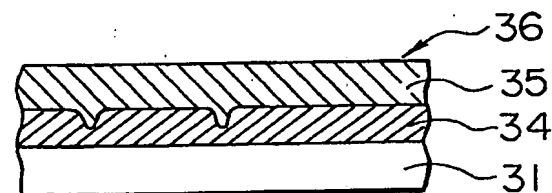


FIG. 2A

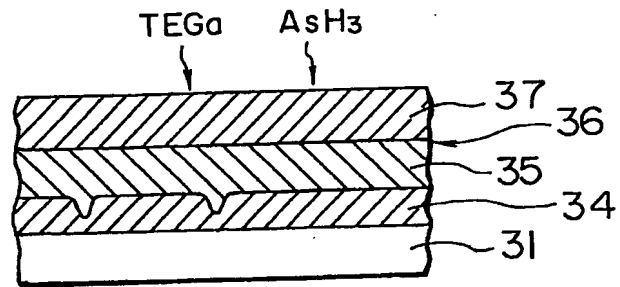


FIG. 2B

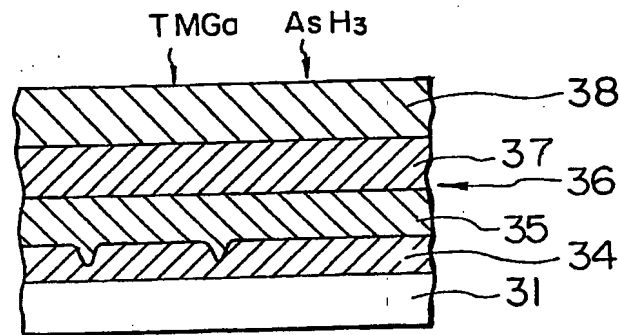
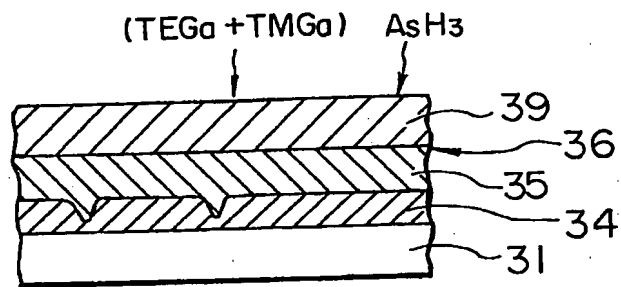
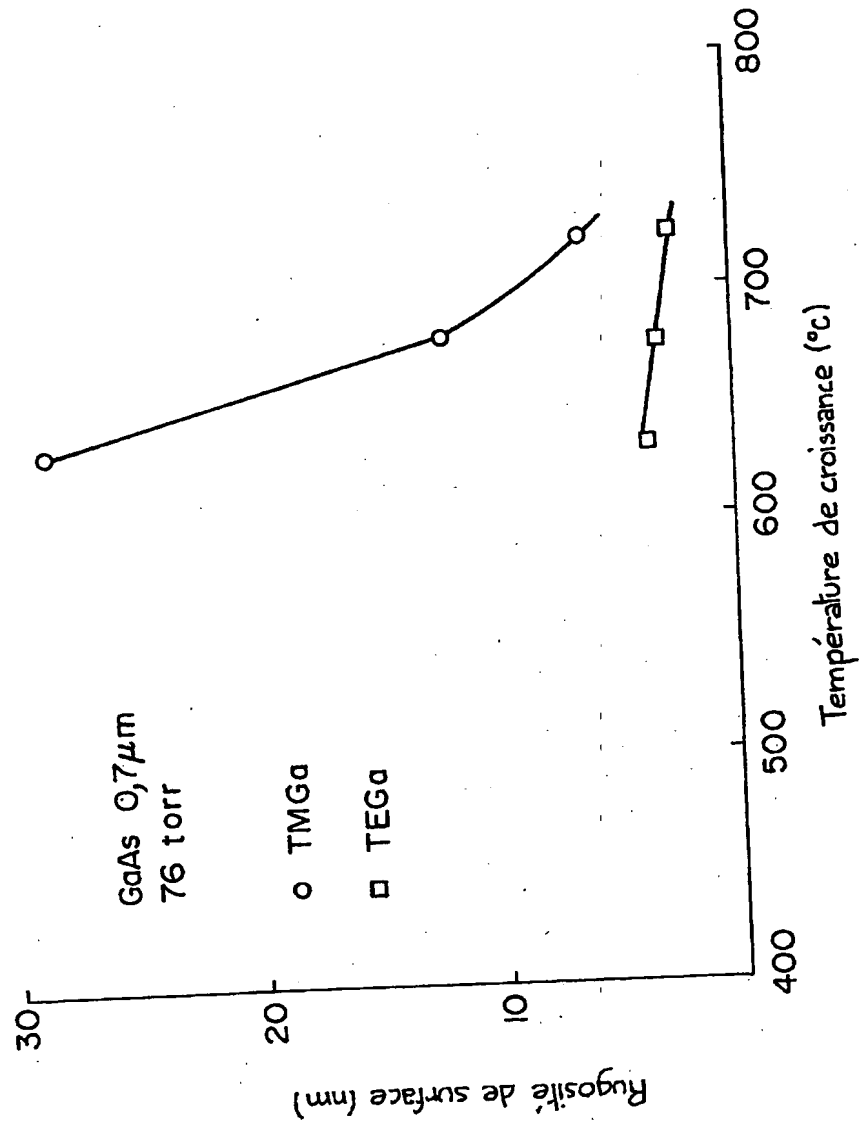


FIG. 2C



3/8

FIG. 3



4/8

FIG. 4A

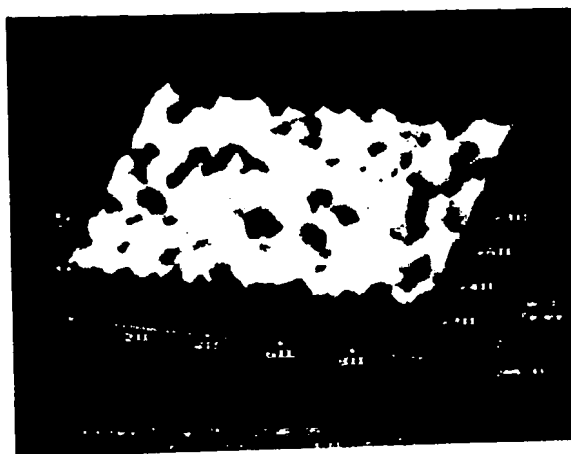


FIG. 4B



X

5/8

FIG. 4C

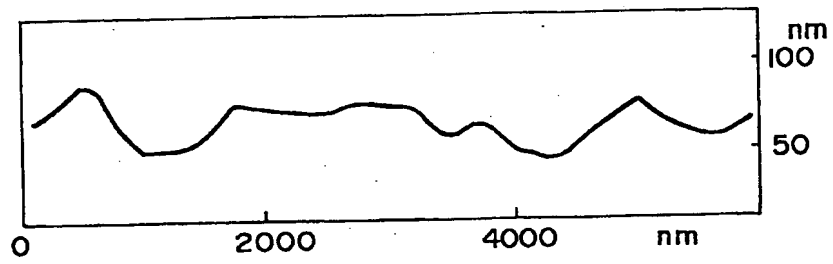
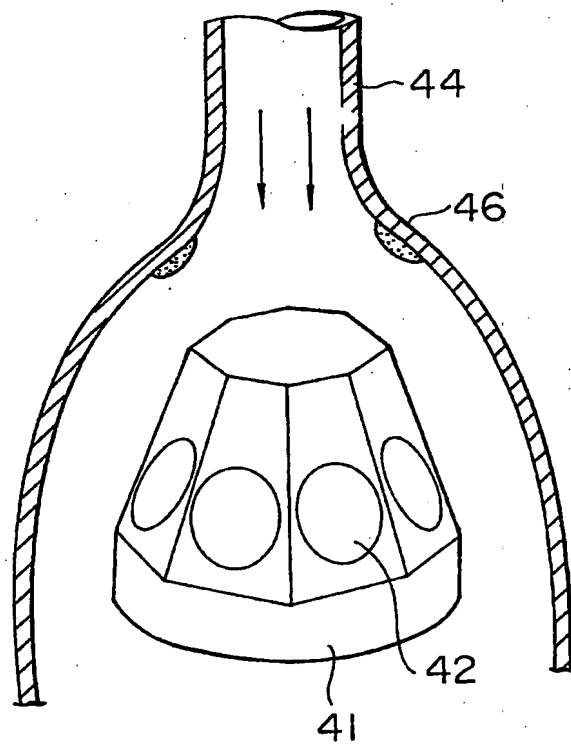


FIG. 5

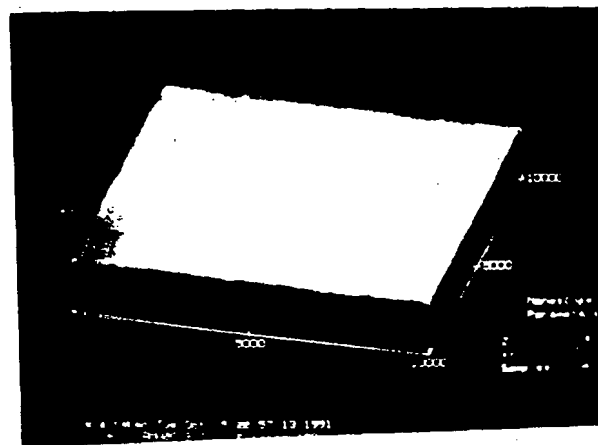
**X**

6/8

FIG. 6A



FIG. 6B



X

FIG. 7

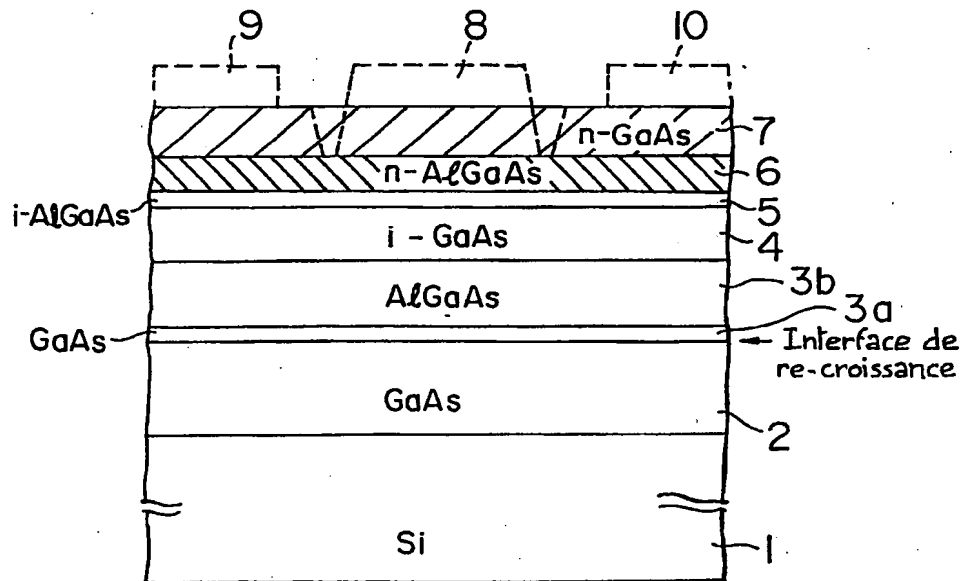
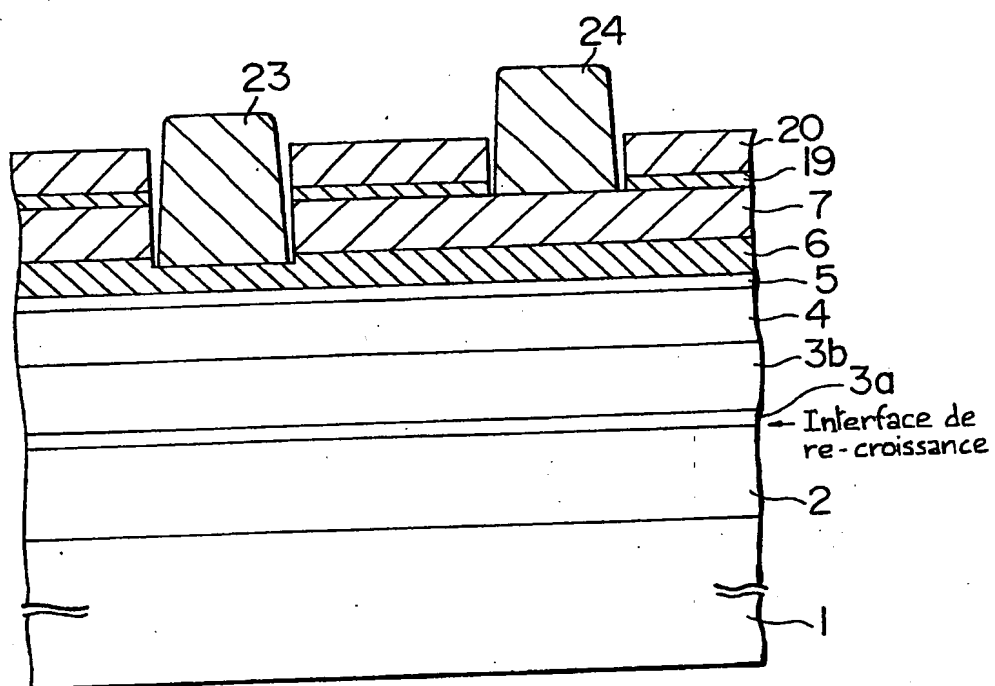


FIG. 8



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2701599

N° d'enregistrement
national

PRELIMINAIRE

FA 490035
FR 9310909

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO-A-89 04551 (KOPIN CORP.) * page 4, ligne 23 - page 5, ligne 5 * * page 8, ligne 4 - page 9, ligne 23 *	1, 4, 6, 8, 10, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 200 (E-266) 13 Septembre 1984 & JP-A-59 087 814 (HITACHI SEISAKUSHO KK) 21 Mai 1984 * abrégé *	1
A	EP-A-0 413 546 (FUJITSU LTD) * page 3, ligne 21 - page 4, ligne 10 *	1
A	US-A-4 008 106 (W.A. GUTTIEREZ ET AL.) * revendication 1 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		H01L
Date d'achèvement de la recherche 21 Décembre 1993		Examinateur Schuermans, N
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (04/87) (POUR CEE)

X